

L3 ANSWER 59 OF 70 CA COPYRIGHT 2004 ACS on STN
AN 94:31605 CA
ED Entered STN: 12 May 1984
TI Fungicides for poly(vinyl glyoxal) solutions
PA Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd., Japan
SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 3 pp.
CODEN: JKXXAF

DT Patent
LA Japanese
IC C08L029-02; C08K005-09; C08K005-19
CC 36-6 (Plastics Manufacture and Processing)
FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.
--	------------	------	------	-----------------

DATE

PI	JP 55115439	A2	19800905	JP 1979-23029
	19790227			
PRAI	JP 1979-23029		19790227	

CLASS

PATENT NO.	CLASS	PATENT FAMILY CLASSIFICATION CODES
------------	-------	------------------------------------

JP 55115439 IC C08L029-02IC C08K005-09IC C08K005-19
AB Aq. solns. of polyvinyl glyoxal (I) contg. sorbic acid salts and
.gtoreq.0.05% alkylbenzylidimethylammonium halides are resistant
to fungus
growth. Thus, a mixt. of I 18, K sorbate [590-00-1] 0.05,
C14H29(PhCH2)NMe2+ Cl- [139-08-2] 0.05, and H2O 100 g was
stirred at
85.degree. to give a colorless soln. When common fungi were
added to the
above soln. and kept 3 mo at 25.degree., there was no growth.
ST polyvinyl glyoxal soln fungicide; sorbic acid salt fungicide;
quaternary

ammonium salt fungicide
IT Fungicides and Fungistats
(quaternary ammonium and sorbate salts, for
polyvinyl glyoxal solns.)

IT Vinyl acetal polymers
RL: USES (Uses)
(glyoxals, fungicides for solns. of)

IT 107-22-2D, acetals with poly(vinyl alc.)
RL: USES (Uses)
(fungicides for solns. of)

IT 139-08-2 590-00-1
RL: AGR (Agricultural use); BAC (Biological activity or
effector, except
adverse); BSU (Biological study, unclassified); BIOL (Biological
study);

USES (Uses)
(fungicides, for polyvinyl glyoxal solns.)

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55-115439

⑬ Int. Cl.³
C 08 L 29/02
C 08 K 5/09
5/19

識別記号

庁内整理番号
7919-4 J
6911-4 J
6911-4 J

⑭ 公開 昭和55年(1980)9月5日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 3 頁)

⑮ グリオキザール化ポリビニルアルコール水溶液の防黴付与組成物

京都市伏見区深草坊町35

⑯ 発明者 小谷安夫

枚方市大字野411の2

⑰ 特 願 昭54-23029

⑰ 出 願 人 日本合成化学工業株式会社

⑱ 出 願 昭54(1979)2月27日

大阪市北区野崎町9番6号

⑲ 発 明 者 長谷川昌康

明 細 書

1 発明の名称

グリオキザール化ポリビニルアルコール水溶液の防黴付与組成物

2 特許請求の範囲

- (1) (A) ソルビン酸及び/またはそのアルカリ塩と
(B) 一般式

$$\text{RN}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{X} \quad (\text{但し R はアルキル基、X はハロゲンを示す})$$
で示されるベンジル型界面活性剤とからなるグリオキザール化ポリビニルアルコール水溶液の防黴付与組成物。

- (2) 組成物中の(B)成分の含有量が0.05重量%以上である特許請求の範囲第(1)項記載の組成物。

3 発明の詳細な説明

本発明はグリオキザール化ポリビニルアルコール(以下GX化PVAと略記する)水溶液の防黴付与組成物に関する。

GX化PVAは水及び熱水に対する分散性及び溶解性が優れたものとして注目されている。即ち通常のPVAは水溶液を調製する際に、水または熱水にPVA粉末を投入すると謂ゆるママコとなり、完全に溶解するまで長時間の攪拌が必要とされるのに対して、GX化PVAは水または熱水に一時に投入してもママコにならず分散し、短時間で容易に水溶液が調製される。

しかしながらGX化PVAはかかる長所を有しているが、その水溶液は水溶性高分子水溶液に共通して長期間の使用に、また長期間の保存中に黴が発生し、該水溶液を繊維加工、紙加工、接着剤、などに用いる際は、悪臭による作業環境の悪化、性能の低下、をもたらすものである。

一方水溶性高分子水溶液の防黴、殺菌剤としては種々のものが知られているが、それらはGX化PVA水溶液に対しては全く防黴効果がないとか、防黴効果はあるが水溶液が黄色に着色する、などの欠点を有するものばかりであり、満足すべきものは見当たらない。

しかして本発明者らはかかる問題を解決した防
 菌剤を見い出すべく、鋭意検討を重ねた結果、
 (A) ソルビン酸及び／又はそのアルカリ塩と(例)一般式

$$\text{RN}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{X}^{\oplus} \quad (\text{R, Xは前記と同様})$$

 で示されるベンジル型界面活性剤とからなる組成物
 がGX化PVA水溶液の防菌性に優れているこ
 とを見い出し、本発明を完成するにいたった。

本発明によれば1) GX化PVA水溶液には全く
 菌が発生することがない、従って使用中及び長期
 保存中に於いても腐敗、悪臭の発生は全くない。
 2) GX化PVAの有する特性を何んら損なうこと
 がない。3) GX化PVA水溶液は全く着色するこ
 とがない。4) 毒性が全くなく安全である。5) GX
 化PVAの接着性能が保持されると共に繊維、織
 物等に使用した場合には帯電防止効果が付与され
 る、などの顕著な効果を奏することが出来る。

本発明では(A)成分と(例)成分を併用することが必
 須条件であり、(A)成分のみではGX化PVA水溶
 液が着色はしないという利点はあるが、防菌効果

(3)

いから便利であり、従ってかかる方法の採用が望
 ましい。この場合の組成物の添加量はGX化PVA
 Aを水溶液として使用する場合に合わせて、水溶
 液中の該組成物濃度が前述の如く0.005~1.0重
 量%の範囲内になるように適宜配合する。

本発明に於ける(例)成分は一般式

$$\text{RN}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{X}^{\oplus} \quad (\text{R:アルキル基, X:}$$

 塩素、臭素等のハロゲン)で示され、かかる界面
 活性剤としては、テトラデシルジメチルベンジル
 アンモニウムクロライド

$$(\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{N}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl})^{\oplus}$$

 オクタデシルジメチルベンジルアンモニウムクロライド

$$(\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl})^{\oplus}$$
、その他ヤシアル
 キルジメチルベンジルアンモニウムクロライド等
 があげられる。なかでもアルキル基の炭素数が8
 ~20程度のものが好ましい。

(A)成分としてはソルビン酸、ソルビン酸カリウム、
 ソルビン酸ナトリウムがあげられ、GX化PVA

(5)

特開昭55-115439(2)

は小さく実用的でない。(例)成分を少量併用するこ
 とによって初めて防菌効果も順着に向上し、且つ
 GX化PVA水溶液が着色しないという、両条件
 が満たされるものである。従って(A)成分と(例)成分
 の混合割合は任意でよいが、(例)成分が30~0.05
 重量%、好ましくは1~10重量%で用いるのが
 よい。

該組成物をGX化PVA水溶液に添加する場合
 の量は、水溶液中の該組成物の濃度が0.005~1.0
 重量%、好ましくは0.05~0.2重量%である。
 0.005重量%より少ない場合は、防菌効果がな
 く、1.0重量%を超える場合は、GX化PVA水
 溶液の粘度が低下する傾向が認められるので不適
 当である。

本発明の組成物はGX化PVA水溶液の調製時
 に添加して用いるばかりでなく、GX化PVA粉
 末に予め混合して置いてもGX化PVAの水及び
 熱水分散性、溶解性を何んら阻害することはなく、
 また組成物の防菌効果も低下することなく、使用
 時にはそのまま水または熱水に溶解するだけでよ

(4)

水溶液に対する溶解性の点から、ソルビン酸カリ
 ウム、ソルビン酸ナトリウムの単独または併用が
 好ましい。

GX化PVAはPVA粉末100重量部をグリ
 オキサール0.01~5重量部の割合で処理したも
 のであり、PVAの重合度には限定はなく、ケン化
 度はPVAが水溶性を有する範囲であり、少なく
 とも60モル%以上である。さらに上記PVA以
 外に(無水)マレイン酸、フマル酸、クロトン
 酸、イタコン酸、(メタ)アクリル酸などの不飽
 和カルボン酸、及びそのエステル類、エチレン、
 プロピレンなどのα-オレフィン、(メタ)アリ
 ルスルホン酸、エチレンスルホン酸などのオレフ
 インスルホン酸、及びそのアルカリ塩、N-メチ
 ロールアクリルアミド、アクリルアミドアルキル
 スルホン酸アルカリ塩などのアミド基含有単量体、
 さらにN-ビニルピロリドン、N-ビニルピロリ
 ドン誘導体、などで変性された変性PVAをGX
 処理したものにも適用出来る。

本発明の組成物が添加されたGX化PVA水溶

(6)

液は長期間の使用、長期間の保存に於いても腐敗することがなく、接着性能も保持され、且つ帯電防止効果も有するものであるから、繊維のサイジング剤、布帛の糊付け用、洗濯糊、紙の表面加工用、接着剤一般、など広汎な用途に好適なものである。

次に実施例によって本発明の効果を明らかにする。

(1) 防霉効果及び着色度(実施例1~2)

GX変性PVA18 ϕ に各種の防霉剤を0.05 ϕ 加え、さらに水100 ϕ を加え、85 ϕ で2時間加熱溶解し、溶液の着色性を調らべた。次に防霉剤の添加されていないGX PVA水溶液の保存中に生育した菌3種と既知の菌株の菌5種(*Cladosporium resinae*, *Aspergillus niger*, *Aspergillus oryzae*, *Cheatomium globosum*, *Penicillium citrium*)を混合して、孢子懸濁液を調製し、上記各PVA水溶液に一定量の菌孢子懸濁液を添加してよく攪拌した後、サンプルビンに入れ、上蓋をして25 ϕ の恒温室に保

存し、経時的に菌の生育度を観察した。結果を第1表に示した。本発明の組成物のみが、着色せず防霉効果が特に優れていることが明らかである。

第 1 表

	防 霉 剤 種 類	加熱溶解後の溶液の色	菌の生育度 ¹⁾		
			1ヶ月目	2ヶ月目	3ヶ月目
実施例1	ソルビン酸カリウム (95%) ナトリウムジシタレート アンモニウムクロライド (5%)	無色	—	—	—
2	ソルビン酸カリウム (80%) ナトリウムジシタレート アンモニウムクロライド (20%)	無色	—	—	—
対照例1	有機燐系 アルキルジ(アノエチル)グリシン主成分	黄色	+	++	+++
2	有機燐系ハロゲン系 クロルアセトアミド主成分	黄色	—	—	+
3	有機燐系イオウ系 2-(4-アノール)-ベンゾイミダゾール主成分	黄色	—	+	+
4	有機燐系エステル系 モノクロロフマル酸エステル主成分	黄色	—	+	++
5	無素化フェノール系 ペンタクロロフェノール主成分	黄色	—	—	—
6	デヒドロ酢酸	黄色	—	++	+++
7	ソルビン酸カリウム	無色	+++	+++	+++
8	(無添加)	無色	+++	+++	+++

注: 1) — 微生物せず

++ ~ ++++ 微生物~非常によく生育

(7)

(8)

(2) 接着性能(実施例1~2)

前記の防霉効果及び着色度に於いて調製したGX化PVA水溶液を25 ϕ にて3ヶ月間保存したのち、該GX化PVA水溶液を用いて、初期接着力を測定した。即ち各GX化PVA水溶液を倍量希釈したのち、10%×100%の段ボールライナーに一定量塗布し、その上にさらに一枚の段ボールライナーを重ね、それに0.2kg/cm²の接着圧を加え、所定時間放置後の剪断接着強度を測定した。結果を第2表に示した。

第 2 表 (単位: g/cm)

	接 着 時 間	
	20秒	60秒
実施例1	450	1100
2	450	1100
対照例1	300	720
2	380	830
3	370	850
4	260	710
5	450	1000
6	280	630
7	50	200
8	40	140
対照例1の設置時のもの	450	1100

特許出願人 日本合成化学工業株式会社

(9)